

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

[Note: changes are in *italics*, and may also be underlined and **boldface** for clarity]

## 19 EUROPEAN PATENT OFFICE

11 Publication No.:  
**0 614 656 A1**

12

## EUROPEAN PATENT APPLICATION

21 Application number: 94400184.1

22 Application date: January 28, 1994

30 Priority:

43 Date of public disclosure of the application: Sept. 14, 1994 Bulletin 94/37

84 Designated contract countries:

AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

71 Applicant(s):

L'OREAL

14, Rue Royale

F-75008 Paris (FR)

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: A 61 K 7/00, A61K 9/06

72 Inventor:

Isabelle Bara

58, avenue d'Italie

F-75013 Paris (FR)

Inventor:

Myriam Mellui

17, Allée du Parc de la Bièvre

F-94240 L'Hay Les Roses (FR)

74 Agent:

Jean-Claude Tonnellier

Firm of Nony &amp; Cle.

29, rue Cambacérès

F-75008 Paris (FR)

54 Aqueous gels containing hollow, expanded microspheres.

57 By adding hollow, expanded microspheres made of thermoplastic material to aqueous gels, cosmetic compositions or the base materials for the cosmetic compositions

are obtained which have the noteworthy properties of creaminess and smoothness during application, as well as compositions being free from fat. You can thus prepare, for example, compositions of make-up base, of face and body care products, of sun gels, of eye-shadows or skin-cleansing products, included in the form of facial masks.

The purpose of the invention is new cosmetic or dermopharmaceutical compositions in the form of aqueous gels modified by the addition of expanded microspheres.

It is known that in the preparation of cosmetic or dermopharmaceutical compositions, compositions in the form of emulsions, such as creams, are often used. The emulsions, which can be of the water-in-oil type or oil-in-water type, are made up of two non-miscible and surface-active phases having the role of stabilizing the dispersion of one of the phases, or dispersed phase, into the continuous phase.

Emulsions of this type are usually creamy. However, as a function of the quantity and the quality of the oil used, the user can feel an effect which is more or less unpleasant, and see a sticking effect. In addition, the emulsifying agent, the presence of which is necessary in order to stabilize the emulsion, can prove to be more or less irritating for the skin.

In addition, some cosmetic or dermopharmaceutical compositions are presented in the form of aqueous gels. It is known that a gel is in an intermediate state between a solid state and a liquid state.

It is accepted that a gel consists of a three-dimensional network of molecules which holds a sizable quantity of solvent in its meshes. The formation of a network of this type constitutes jellification. Depending on the nature of the solvent, a hydrogel or organogel is obtained.

One of the interests in the use of compositions in the form of hydrogels is that they bring an agreeable feeling of freshness to the application, without the unpleasant effect of greasiness. However, an effect of stickiness and an effect of tension in the skin occurs during an application with a massage or after application, when the water evaporates.

Now, it has been discovered that, in a surprising way, it is possible to obtain compositions which preserve the qualities of the gels without having the disadvantages of them, by the introduction of hollow expanded microspheres into a hydrophilic gel without oil. In spite of the absence of oil, the gels which have been modified in this way have a lasting creaminess during the application, which is particularly easy and agreeable. Even after drying, the skin does not have any stickiness to the touch and the user does not feel any feeling of tension in the skin.

Until now, hollow expanded microspheres had been used in compositions in the form of powders, or in the form of emulsions, or even in order to obtain compositions having the appearance of a lather (mousse); see for example the patents JP-60 184004, FR-2.472.382, FR-2.658.720, FR-2.669.222 or DE-2.521.003. In practice, known cosmetic compositions using the hollow expanded microspheres always contained fat. It was not obvious that the incorporation of these microspheres in the aqueous gels without oil would make it possible to obtain an creaminess when the dispersion had been, until the present time, only obtained with compositions containing fat.

Thus the compositions of the invention bring much comfort and softness to the application. In addition, after application, the skin retains a olive appearance. Also, the compositions of the invention have a viscosity which stays roughly constant when the

temperature is increased (contrary to what one observes currently with the creams) in a manner so that their use stays agreeable even in hot countries or during the hot seasons.

The purpose of the invention is thus a cosmetic or dermopharmaceutical composition, or a base material for the cosmetic or dermopharmaceutical composition, in the form of modified gel, characterized by the fact that it consists of hollow, expanded microspheres dispersed in an aqueous gel, that the aforementioned hollow microspheres are expanded microspheres made of thermoplastic material having a specific mass of 15 to 200 kg/m<sup>3</sup>, that the aforementioned composition or the aforementioned base material contains from 0.1 to 10% by weight of the aforementioned microspheres relative to the total weight of the composition or base material, and that the aforementioned composition or the aforementioned base material is free of fat.

The expanded microspheres made of thermoplastic material are known and can be obtained, for example, according to the procedures described in the patents and patent applications EP-56219, EP-348372, EP-486080, EP-320473, EP-112807, and US-3.615.972.

These microspheres can be made from any non-toxic and non-irritating thermoplastic material. For example, polymers or copolymers of acrylonitrile or vinylidene chloride could be used. You could use, for example, a copolymer containing, by weight, from 0 to 60 % of units derived from vinylidene chloride, from 20 to 90 % of units derived from acrylonitrile, and from 0 to 50 % of units derived from an acrylic or styrene monomer, the sum of the percentages (by weight) being equal to 100. The acrylic monomer is, for example, methyl or ethyl acrylate or methacrylate. The styrene monomer is for example, alpha-methyl styrene or styrene. The microspheres can be in a dry or hydrated state.

The inside cavity of the hollow, expanded microspheres contains a gas, which can be a hydrocarbon such as isobutane, isopentane, or even air. Among usable hollow microspheres, reference is made in particular to the ones marketed under the trademark Expance by the Kémanord Plast company, particularly those of the quality DE (dry state) or WE (hydrated state).

In the compositions or base materials for the compositions of the invention, the weight percentage of the hollow, expanded microspheres is preferably between 0.5 and 5 %. The texture of the gels is particularly creamy for the percentages from 0.5 to 2%, generally around 1 to 2%. The texture is more like a paste for the proportions from 2 to 5% which is more particularly suitable for certain skin-cleansing products or for products designed to be applied in a thick layer (masks).

The hollow microspheres generally have average dimensions of the particles which can vary from 5 to 250  $\mu\text{m}$ , and in specific, from 10 to 150  $\mu\text{m}$ .

In order to make the gel which is at the base of the composition or the base material of the invention, you use at least one jellifying agent in an aqueous liquid medium. Of course, the jellifying agent is present in a sufficient quantity to give the composition the desired viscosity, which is a function of the intended use, of course. This viscosity can run, for example, from 3 to 200 poise (or 0.3 to 20 Pa.s).

For example, if it is desirable to obtain creamy products, the viscosity is adjusted to a value of between 10 and 50 poise (or between 1 and 5 Pa.s). If it is desirable to make the products more viscous, in particular usable as masks, the viscosity is adjusted, for

example, to a value between 20 and 200 poise, and in particular, between 20 and 100 poise. For compositions used as scrubs for the skin, the viscosity is between, in particular, approximately 10 and 100 poise (or between 1 and 10 Pa.s).

The jellifying agents are selected particularly from among the hydrosoluble polymers or those giving colloidal solutions in water.

These are, in particular, polymers or copolymers of unsaturated carboxylic organic acids or unsaturated esters, derivatives of polysaccharides, gums, colloidal silicates, polyethylene glycols (PEG) and their derivatives, polyvinyl pyrrolidones and their derivatives, and gels of hydrophilic silica.

The jellifying agents are, for example, acrylic and/or methacrylic polymers or copolymers, carboxyvinyl polymers, acrylates or methacrylates of polyglyceryls, derivatives of polyacrylamide such as Sepigel 305 (Seppic), PAS 5161 or Bozepol C (Hoechst), polyacrylonitriles like Hypan SS201 (Kingston/LipoChemical Inc.), derivatives of cellulose or starch, derivatives of chitin, alginates, hyaluronic acid and its salts, chondroitin sulfates, gums of xanthane, gellane, Rhamsan, karoya or guar, carob flour, and colloidal silicates of aluminum and magnesium of the montmorillonite type.

Cited, in particular, as specific jellifying agents can be: carboxyvinyl polymers sold under the name Carbopol (Goodrich), acrylic acid/ ethyl acrylate copolymers, acrylic acid/ methacrylate of stearyl copolymers, polyglyceryl methacrylate sold under the name Lubrajel (Guardian), polyglyceryl acrylate sold under the name Hispagel (Hispano Chimica), carboxymethyl cellulose, hydroxymethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, microcrystalline cellulose, hydroxypropyl guar, colloidal hectorites or bentonites sold under the name Veegum, etc...

The compositions of the invention can also contain the various ingredients used in the cosmetic or dermopharmaceutical compositions, notably the pigments, coloring agents, preservatives, hydrating agents, perfumes, texture agents, such as the pulverulent agents other than the hollow microspheres, agents absorbing ultraviolet, etc...

The pigments can be mineral pigments, organic pigments or pearly pigments. Among the mineral pigments could be cited, for example, titanium (IV) oxide, black, yellow, red or brown iron oxides, manganese violet, ultramarine violet, ultramarine blue, chromium (III) oxide, etc...

Among the organic pigments could be cited in particular the pigments D & C Red No. 3, No. 6, No. 7, No. 9, No. 13, No. 19, No. 21, No. 27, No. 30, or No. 36, or even carbon black.

The pearly pigments can be selected from among pearly white pigments, such as mica covered with titanium (IV) oxide or with bismuth oxychloride. You can also use colored pearly pigments, such as titanium mica colored with iron oxides or with chromium (III) oxide, titanium mica colored with an organic pigment of the aforementioned type, or even pearly pigments based on bismuth oxychloride.

As coloring agents, you can use hydrosoluble coloring agents such as ponceau disodic salt, alizarin green disodic salt, chinoleine yellow, trisodium salt of amaranth, disodium salt of tartrazine, monosodium salt of rhodamine, disodium salt of aniline red, xanthophyll, etc...

Among those usable ingredients which are soluble in water, are mentioned, in particular, the polyalcohols such as propylene glycol, butylene-1,3 glycol, glycerine,

polyglycerine, D-sorbitol, glucose, sucrose, magnesium gluconate, trace elements, silicone acids soluble in water, etc...

Some compositions of the invention (particularly the make-up or cleansing products) can likewise contain pulverulent materials, particularly clay of the montmorillonite type, hectorite or bentonite for cleansing products or other materials such as silicas or silicone powders (Tospearl) or polyamides (nylon) or the polymethacrylate powder of methyl (Micropearl) in order to obtain optical effects.

Even those various materials having a white color, which are usually used in cosmetics, can be mentioned, such as for example, talcum, caolin, teflon powders, polyethylene, reticulated poly-beta-alanine, etc...

To prepare the compositions of the invention, you dissolve the soluble ingredients, or disperse the insoluble active agents, in the aqueous liquid medium, then you add the jellifying agent(s). You then introduce the hollow, expanded microspheres. The materials can be added before or after the introduction of the jellifying agent. The procedure requires neither a violent agitation nor an addition of heat if all the components are soluble at room temperature. You will then be able to use, without problems, the gels sensitive to shearing and ingredients sensitive to temperature.

Among the compositions (or base materials) of the invention, those having the good qualities of creaminess are, in particular, the ones which contain from 0.1 to 2 %, and in particular, from 0.5 to 1 % of hollow, expanded microspheres by weight relative to the total weight of the composition, the aforementioned [sie] amines, keratin derivatives, vitamins, antioxidants, the pheres [sie] microspheres having dimensions of 5-50  $\mu\text{m}$  and in particular, 10-30  $\mu\text{m}$ . These compositions consist, in particular, in the form of creamy gels, of face and body care products, of sun gels, of after-shave products, of make-up products of the make-up base type, blush or eye-shadow, or make-up removal products.

The compositions consisting of a skin cleansing product in the form of a facial mask contain, for example, from 2 to 5 % by weight of hollow microspheres having dimensions from 10 to 50  $\mu\text{m}$ .

The compositions of scrubs for the skin contain, for example, from 0.5 to 5 % by weight of hollow microspheres. The aforementioned microspheres have average dimensions of from 80 to 250  $\mu\text{m}$ , and in particular, 100 to 250  $\mu\text{m}$ .

The dermopharmaceutical compositions according to the invention are pharmaceutical compositions applied locally on the skin or the mucous membranes.

These compositions can contain at least one active agent intended specifically for the treatment or the prevention of cutaneous conditions, including acne, mycoses, seborrheic dermatitis, eczema, rosacea, heliodermatosis, and cutaneous aging, or even conditions of the scalp.

Among the active agents, these examples can be mentioned:

- agents which modulate cutaneous differentiation and/or proliferation and/or pigmentation such as compounds whose effect is mediated by nuclear receptors of the super-group of thyroid steroids/hormones, specifically retinoic acid, its isomers and derivatives, for example, retinol or its esters as well as compounds of similar synthesis, for example, 6-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyphenyl]-2-naphthoic acid; vitamin D or its derivatives such as 1,25-dihydroxy vitamin D<sub>3</sub> or calcipotriol; estrogens such as estradiol;

- antibiotic agents such as Clindamycin phosphate, erythromycin or antibiotics of the class of tetracyclines, for example, monocycline;
- antibacteria agents, specifically, benzoyl peroxide;
- antifungus agents, specifically, compounds belonging to the imidazol group, such as econazole or omoconazole or their salts, polyene compounds such as amphotericine B or compounds of the group of allylamines, such as terbinafine;
- steroid anti-inflammatory agents, such as hydrocortisone, valerate of betamethasone or propionate of clobetasol, or non-steroid anti-inflammatory agents such as ibuprofen or diclofenac and their salts;
- anti-prurigene agents, such as capsaicin or lithium salts;
- analgesic agents;
- anti-viral agents, such as acyclovir;
- agents blocking ionic channels, such as minoxidil and its derivatives;
- keratolytic agents such as alpha-hydroxy or beta-ceto-carboxylic acids, their salts, amides, or esters, and most specifically alpha-hydroxyl acids such as glycolic acid or citric acid;
- anti-radical, free compounds, such as alpha tocopherol or its esters, superoxide dismutases or certain metal chelating agents;

The concentration used in the dermopharmaceutical compositions depends on the nature of the active agent: it generally consists of between 0.001% and 30%, by weight, of the composition.

The invention also has as a purpose the use of hollow microspheres, such as those previously defined, as additives designed to improve the ease and softness of the application of a cosmetic or dermopharmaceutical aqueous gel which is free from fat.

The invention also has as a purpose a cosmetic treatment process characterized by the fact that one applies to the skin a cosmetic composition such as the one previously defined.

The dermopharmaceutical compositions of the invention can be used specifically in a therapeutic treatment process consisting of the treatment or prevention of the cutaneous conditions including heliodermatosis and cutaneous aging, or even conditions of the scalp.

The following examples illustrate the invention.

In these examples, the percentages are by weight.

#### EXAMPLE 1: SKIN GEL

- ExpanceL EL 23 (KEMANORD).....	1%
- Carbopol 954 Goodrich (Carbomer).....	1.5%
- Polyvinylpyrrolidone.....	1%
- Polyethylene glycol.....	8.4%
- Tri-ethanol amine.....	2.5%
- Preservative.....	0.5%
- Water.....	qsp 100%

This gel is prepared in the following manner: to the water which contains the preservative, add progressively under agitation: the Carbopol, the polyvinyl pyrrolidone, and the polyethylene glycol; neutralize this by the tri-ethanol amine, then introduce the ExpanceL at room temperature.

Result: A very soft, creamy care gel is obtained which is not greasy and not sticky.

Characteristics of the ExpanceL EL 23:

- average granulometry	:	18 $\mu\text{m}$
- density	:	69.4 kg/m <sup>3</sup>
- internal gas	:	isobutane

EXAMPLE 2: BLUSH

In a similar manner, a gel having the following composition is prepared:

- ExpanceL EL 23 (KEMANORD).....	1%
- Carbopol 954 Goodrich (Carbomer).....	1.50%
- Polyvinylpyrrolidone.....	1%
- Polyethylene glycol.....	8.40%
- Tri-ethanol amine.....	2.50%
- Preservative.....	0.50%
- Red coloring agent soluble in water (disodium salt of ponceau).....	0.18%
- Black coloring agent soluble in water (disodium salt of alizarin green).....	0.22%
- Water.....	qsp 100%

Results: A blush is obtained in the form of a creamy gel having a reddish pink color, easy to apply, soft. The make-up obtained is very natural and clear.

EXAMPLE 3: MAKE-UP BASE

- ExpanceL EL 23 (KEMANORD).....	1%
- Carbopol 954 Goodrich (Carbomer).....	1.488%
- Polyvinylpyrrolidone.....	0.99%
- Polyethylene glycol.....	8.40%
- Tri-ethanol amine.....	2.475%
- Glycerine.....	2%
- Preservative.....	0.30%
- Yellow coloring agent soluble in water (chinoleine yellow).....	0.07%
- Red coloring agent soluble in water (disodium salt of ponceau).....	0.09%

- Black coloring agent soluble in water (disodium salt of alizarin green).....	0.04%
- Water.....	qsp 100%

Result: A make-up base is obtained in the form of a gel having a caramel color which spreads easily and is completely fat-free, but stays creamy and soft, however. The make-up is very natural and of good quality.

**EXAMPLE 4: SCRUB (cleansing product)**

- ExpanceL EL 16 (KEMANORD).....	1%
- Carbopol 954 Goodrich (Carbomer).....	2%
- Tri-ethanol amine.....	2.50%
- Preservative.....	0.50%
- Glycerine.....	3%
- Water.....	qsp 100%

Result: A soft scrub for the skin is obtained. It is applied by massaging the skin and then removing the remaining formation by rinsing with water. The skin will stay very soft.

**Characteristics of the ExpanceL EL 16:**

- average granulometry	:	90 $\mu\text{m}$
- density	:	28.8 kg/m <sup>3</sup>
- internal gas	:	isopentane

**EXAMPLE 5: SKIN CLEANSING GEL**

- ExpanceL EL 3 (KEMANORD).....	1.5%
- Carbopol 954 GOODRICH (Carbomer).....	0.95%
- Tri-ethanol amine.....	1%
- Butylene glycol.....	5%
- Carrageenan.....	0.50%
- Dodecanediol polyglycerol*.....	2.50%
- Preservative.....	3%
- Water.....	qsp 100%

\* Dodecanediol polyglycerol : product obtained by grafting 3 moles of glycerol onto dodecanediol ; see FR.2.091.516.

**Result:** A cleansing gel is obtained which is very soft and contains large-sized microspherules, visible to the naked eye, having a massaging and cleansing action during application. It is rinsed with water as is done with soap.

**Characteristics of the ExpanceL EL 3:**

- average granulometry	:	87 $\mu\text{m}$
- density	:	21 $\text{kg}/\text{m}^3$
- internal gas	:	isopentane

**EXAMPLE 6: MASK (facial cleansing product)**

- ExpanceL EL 4 (KEMANORD).....	5%
- Polyvinylpyrrolidone.....	2.50%
- Polyglycerine 500 (SOLVAY).....	5%
- Preservative.....	3%
- Water.....	qsp 100%

**Result:** A pasty product is obtained which has a creamy appearance and which one spreads on the skin in a thick layer and lets dry for 10 minutes. The product absorbs the fatty substances on the surface of the skin without any feeling of pulling pain. It is removed very easily with water, leaving the skin very soft.

**Characteristics of the ExpanceL EL 4:**

- average granulometry	:	17 $\mu\text{m}$
- density	:	115 $\text{kg}/\text{m}^3$
- internal gas	:	isobutane

**EXAMPLE 7: AQUEOUS SUN GEL**

- Hydroxypropyl ether of cellulose* (PM: 300,000).....	3%
- Acid B-B' camphosulfonic (1-4 divinylbenzene) in 33% aqueous solution .....	6.06%
- Tri-ethanol amine at 99%.....	1.2%
- expanded microspheres (ExpanceL EL 23).....	0.5%
- Sterilized demineralized water.....	qsp 100%

This gel is fresh and soft in application and protects from solar radiation.

\* commercial name KLUCEL G (Hercules)

**EXAMPLE 8: AFTER SHAVE GEL**

- Acrylic acid /methacrylate of stearyl copolymer.....	0.05%
- Polyethylene glycol 800.....	2.50%
- Glycerine.....	1.50%

- Ethanol.....	38%
- Allantoin.....	0.05%
- Menthol.....	0.02%
- Tri-ethanol amine.....	0.75%
- Preservative.....	0.01%
- Expancel EL 23 (KEMANORD).....	0.75%
- Water.....	qsp 100%

This gel is fresh, soft and soothing.

EXAMPLE 9:

In a similar manner, a lathering dermopharmaceutical scrub is prepared, for skin with acne, having the following composition (% weight):

- <u>Benzoyl peroxide</u> .....	5.00
- <u>Carbopol 940 (Goodrich)</u> .....	1.00
- <u>Glycerol</u> .....	5.00
- <u>Expancel EL 3</u> .....	2.00
- <u>Butylene glycol</u> .....	5.00
- <u>Dodecanediol polyglycerolated</u> .....	2.50
- <u>Sodium hydroxide</u> .....	qsp pH 6
- <u>Purified water</u> .....	qsp 100

Results: A cleansing gel is obtained which is fit to treat skin with acne. This gel is used in daily application with a light massage, followed by rinsing with water.

EXAMPLE 10:

In a similar manner, a dermopharmaceutical anti-acne gel is prepared, having the following composition (% weight):

- <u>6-[3-(1-adamantyl)-4-methoxyphenyl]-2-napthoic acid</u> .....	0.10
- <u>Carbopol 940 (Goodrich)</u> .....	1.10
- <u>Propylene glycol</u> .....	4.00
- <u>Expancel EL 23</u> .....	1.00
- <u>Methyl parahydroxybenzoate</u> .....	0.10
- <u>Phenoxyethanol</u> .....	0.25
- <u>Sodium hydroxide</u> .....	qsp pH 5
- <u>Water</u> .....	qsp 100.00

Results: A non-greasy and non-sticky gel is obtained which is active daily in the treatment of acne, and the treatment or prevention of signs of cutaneous aging.

EXAMPLE 11:

In a similar manner, a dermopharmaceutical antifungal gel was prepared, having the following composition (% weight):

- <u>Omoconazole nitrate</u> .....	1.00
- <u>Carbopol 954 (Goodrich)</u> .....	1.50
- <u>Propylene glycol</u> .....	8.40
- <u>Expancel EL 23</u> .....	0.50
- <u>Polyvinyl pyrrolidone</u> .....	1.00
- <u>Methyl parahydroxybenzoate</u> .....	0.20
- <u>Sodium hydroxide</u> .....	qsp pH 5
- <u>Water</u> .....	qsp 100

Results: A gel is obtained which is active in the daily treatment of pityriasis versicolor and seborrheic dermatitis.

EXAMPLE 12:

In a similar manner, a dermopharmaceutical gel for the treatment of rosacea was prepared, having the following composition (% weight):

- <u>Metronide azole</u> .....	0.75
- <u>Carbopol 940 (Goodrich)</u> .....	0.60
- <u>Polyethylene glycol</u> .....	3.00
- <u>Expancel EL 23</u> .....	1.50
- <u>Methyl parahydroxybenzoate</u> .....	0.10
- <u>Sodium hydroxide</u> .....	qsp pH 5
- <u>Water</u> .....	qsp 100.00

Results: A non-greasy, non-sticky and light-covering gel is obtained which is active in the daily facial treatment of rosacea.

EXAMPLE 13:

In a similar manner, an anti-inflammatory dermopharmaceutical gel was prepared, having the following composition (% weight):

- <u>clobetasol propionate</u> .....	0.05
- <u>Carbopol 940 (Goodrich)</u> .....	0.60
- <u>Polyethylene glycol</u> .....	20.00
- <u>Expancel EL 23</u> .....	0.50
- <u>Methyl parahydroxybenzoate</u> .....	0.20
- <u>Sodium hydroxide</u> .....	qsp pH 5
- <u>Water</u> .....	qsp 100.00

Result: A gel is obtained which is active in the daily treatment of inflammatory conditions such as atopic eczema.

The following comparative examples show that the interesting results, which are obtained by the addition of hollow expanded microspheres to the aqueous gels, are not obtained with other microspheres.

#### COMPARATIVE EXAMPLE No. 1

##### Gel containing microspherules of silicone resin

This gel has the following composition (% weight):

- Silicone spheres : TOSPEARL 108* (TOSHIBA).....	5%
- Carbopol 954 GOODRICH (Carbomer).....	1.5%
- Polyvinyl pyrrolidone.....	1%
- Polyethylene glycol.....	8.40%
- Tri-ethanol amine.....	2.50%
- Preservative.....	0.30%
- Water.....	81.30%

\*TOSPEARL 108 (trademark) : this material, of very fine granulometry, is well-known for adding softness in the sector of aqueous cosmetics.

Result: At application, one notices a rapid reduction in the ease of dispersion and a sticky and dry effect. The product ends by becoming fluffy when the massage is continued.

Comment: If you prepare a similar formula having 10% Tospearl 108, you will obtain an identical result.

#### COMPARATIVE EXAMPLE No. 2

##### Gel containing microporous spheres of methyl polymethacrylate

- Spheres of Micropearl M* (MATSUMOTO).....	5%
- Carbopol 954 (GOODRICH) .....	1.5%
- Polyvinyl pyrrolidone.....	1%

- Polyethylene glycol.....	8.40%
- Tri-ethanol amine.....	2.50%
- Preservative.....	0.30%
- Water.....	81.30%

\* Micropearl M : ultra-fine microporous spherical powder having open cavities, developed especially for cosmetic applications, having a very soft touch to the skin ; size = 10  $\mu\text{m}$ .

Result: - gel having a good appearance  
 - sticky at application,  
 - very dry effect,  
 - fluffy.

Comment: You obtain the same result using 10% of Micropearl M.

### COMPARATIVE EXAMPLE No. 3

#### Gel containing microspherules of silica having a cavity SB - 700 - Silica beads

- SB 700*.....	5%
- Carbopol 954 GOODRICH (Carbomer).....	1.5%
- Polyvinyl pyrrolidone.....	1%
- Polyethylene glycol.....	8.40%
- Tri-ethanol amine.....	2.50%
- Preservative.....	0.30%
- Water.....	81.30%

\* SB 700 : microporous, hydrophilic powder of mineral origin having a size from 1 to 17  $\mu\text{m}$  (MAPRECOS).

Result: During and after application, the touch of it to the skin is not pleasant.

These comparative examples show that you can not, even using other hollow microspheres, obtain the cosmetic effects given to aqueous gels by the hollow expanded microspheres of thermoplastic material, which have the particularity of adding a good deal of softness in application, and comfort.

## CLAIMS

1. Cosmetic or dermopharmaceutical composition, or a base material for the cosmetic or dermopharmaceutical composition, in the form of a modified gel, characterized by the fact that it consists of hollow, expanded microspheres dispersed in an aqueous gel, that the aforementioned hollow microspheres are expanded microspheres made of thermoplastic material having a specific mass of 15 to 200 kg/m<sup>3</sup>, that the aforementioned composition or the aforementioned base material contains from 0.1 to 10% by weight of the aforementioned microspheres relative to the total weight of the composition or base material, and that the aforementioned composition or the aforementioned base material is free of fat.
2. Composition or base material according to claim 1, characterized by the fact that the aforementioned hollow microspheres have average dimensions of the particles which can vary from 5 to 250  $\mu\text{m}$ , and in specific, from 10 to 150  $\mu\text{m}$ .
3. Composition or base material according to one of the previous claims, characterized by the fact that the aforementioned gel consists of at least one jellifying agent in an aqueous liquid carrier, the aforementioned jellifying agent is selected particularly from among hydrosoluble polymers or those giving colloidal solutions in water.
4. Composition or base material according to the preceding claim, characterized by the fact that the aforementioned jellifying agent is selected from among polymers or copolymers of unsaturated carboxylic organic acids or unsaturated esters, derivatives of polysaccharide, gums, colloidal silicates, polyethylene glycols (PEG) and their derivatives, polyvinyl pyrrolidones and their derivatives, and gels of hydrophilic silica.
5. Composition or base material according to claim 3 or 4, characterized by the fact that the aforementioned jellifying agent is selected from among acrylic and/or methacrylic polymers or copolymers, carboxyvinyl polymers, acrylates or methacrylates of polyglyceryls, derivatives of cellulose or starch, derivatives of chitin, alginates, hyaluronic acid and its salts, chondroitin sulfates, gums of xanthane, gellane, Rhamsan, karoya or guar, carob flour, and colloidal silicates of aluminum and magnesium of the montmorillonite type, *polyacryl amides and their derivatives, polyacrylonitriles*.
6. Composition or base material according to one of the previous claims 3 to 5, characterized by the fact that the aforementioned jellifying agent is present in a quantity sufficient to give the aforementioned composition the viscosity desired for the aforementioned composition or aforementioned base material.
7. Composition or base material according to the preceding claim, characterized by the fact that the aforementioned viscosity can go, for example, from 3 to 200 poise (or 0.3 to 20 Pa.s).
8. Composition or base material according to one of the previous claims, in the form of a creamy gel, characterized by the fact that it contains the hollow, expanded microspheres at the ratio of 0.1 to 2% by weight relative to the total weight of the composition, and that the aforementioned microspheres have dimensions from 5 to 50  $\mu\text{m}$ , and in specific, from 10 to 30  $\mu\text{m}$ .

~~9. Composition or base material according to one of the previous claims, characterized by the fact that it consists of a face or body care product, a sun gel, an after-shave product, a make-up product of the make-up base type, blush or eye shadow, or a make-up removal product.~~

~~10.2.~~ Cosmetic composition according to one of the claims 1 to 7, characterized by the fact that it contains from 2 to 5 % by weight of aforementioned microspheres relative to the total weight, the aforementioned microspheres having dimensions from 10 to 50  $\mu\text{m}$ , the aforementioned composition constituting a skin cleansing product in the form of a facial mask.

~~11. 10.~~ Cosmetic composition according to one of the claims 1 to 7, characterized by the fact that it contains from 0.5 to 5 % by weight of hollow microspheres and that the aforementioned microspheres have average dimensions of from 80 to 250  $\mu\text{m}$ , and in particular, 100 to 250  $\mu\text{m}$ , and the aforementioned composition is a skin cleansing product in the form of a scrub for the skin.

~~12. 11.~~ Use of hollow microspheres such as the ones defined in one of the claims 1; 2, 8, ~~9, and 10~~, as additives designed to improve the ease and the softness of the application of a cosmetic or dermopharmaceutical aqueous gel free from fat.

~~13. 12.~~ Process for cosmetic treatment, characterized by the fact that one applies to the skin a cosmetic composition such as that defined in one of the claims 1 to ~~10~~.

European Patent Office  
European Investigation Report

Application number

EP 94 40 0184

**Relevant Documents**

Category Document reference with statement, if necessary, of the significant parts  
involved Classification of the Application (Int. Cl.5)

**A**

**D**

**A**

**A**

EP-A-0 486 394 (L'OREAL)

\* the entire document \*

& FR-A-2 669 222

---

GB-A-2 238 242 (MAYBE HOLDING CO)

\* the entire document \*

---

DE-A-15 69 467 (NATIONAL HOME PRODUCTS INC)

\* the entire document \*

---

1-12

1-12

1-12

A61K7/00  
A61K9/06

Investigated technical areas (Int. Cl.5)

The investigation report presented was made for all patent claims.

A61K

Place of investigation	Concluding date of the investigation	Investigator
------------------------	--------------------------------------	--------------

THE HAGUE  
June 15, 1994  
FISCHER, J.P.

Categories of the documents cited

- X: of special meaning when observed alone
- Y: of special meaning in connection with another publication of the same category
- A: relevant to counter at least one claim or general technological background
- O: unwritten disclosure
- P: intermediate reference
  
- T: fundamental theory or basis for the invention
- E: older patent document which, however, was first published on or after the application date
- D: document cited in the application
- L: document cited for other reasons
  
- .....
- &: concurrent patent document which is a member of the same patent family



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : 0 614 656 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : 94400184.1

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : A61K 7/00, A61K 9/06

(22) Date de dépôt : 28.01.94

(30) Priorité : 29.01.93 FR 9300990

(72) Inventeur : Bara, Isabelle  
68, avenue d'Italie  
F-75013 Paris (FR)  
Inventeur : Mellul, Myriam  
17, Allée du Parc de la Bièvre  
F-94240 L'Hay Les Roses (FR)

(43) Date de publication de la demande :  
14.09.94 Bulletin 94/37

(74) Mandataire : Tonnellier, Jean-Claude  
Cabinet Nony & Cie.  
29, rue Cambacérès  
F-75008 Paris (FR)

(84) Etats contractants désignés :  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT  
SE

(71) Demandeur : L'OREAL.  
14, Rue Royale  
F-75008 Paris (FR)

(54) Gels aqueux contenant des microsphères creuses expansées.

(57) Par addition de microsphères creuses expansées en matériau thermoplastique à des gels aqueux, on obtient des compositions cosmétiques, ou des supports de compositions cosmétiques, ayant de remarquables propriétés d'ontocosité et de douceur lors de l'application, bien que ces compositions soient exemptes de matières grasses. On peut ainsi préparer par exemple des compositions de fond-de-teint, des produits de soin pour le visage et le corps, des gels solaires, des fards à paupières ou des produits de nettoyage pour la peau, y compris sous forme de masques pour le visage.

EP 0 614 656 A1

L'invention a pour objet de nouvelles compositions cosmétiques ou dermatopharmaceutiques sous forme de gels aqueux modifiés par addition de microsphères expansées.

On sait que dans la préparation de compositions cosmétiques ou dermatopharmaceutiques, on utilise souvent des compositions sous forme d'émulsions, telles que des crèmes. Les émulsions, qui peuvent être du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau, sont constituées de deux phases non miscibles et d'un tensio-actif dont le rôle est de stabiliser la dispersion de l'une des phases, ou phase dispersée, dans la phase continue.

De telles émulsions sont généralement onctueuses. Toutefois, en fonction de la quantité et de la qualité d'huile employée, l'utilisateur peut ressentir un effet gras plus ou moins désagréable, voire un effet collant. En outre, l'émulsionnant, dont la présence est nécessaire pour stabiliser l'émulsion, peut s'avérer plus ou moins irritant pour la peau.

Par ailleurs, certaines compositions cosmétiques ou dermatopharmaceutiques sont présentées sous forme de gels aqueux. On sait qu'un gel est un état intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide.

On admet qu'un gel est constitué par un réseau tridimensionnel de molécules qui retient dans ses mailles une quantité importante de solvant. La formation d'un tel réseau constitue la gélification. Selon la nature du solvant, on obtient des hydrogels ou organogels.

Un des intérêts de l'utilisation de compositions sous forme d'hydrogels est que ceux-ci apportent une agréable sensation de fraîcheur à l'application, sans effet gras déplaisant. Toutefois, il apparaît un effet collant et un effet de tension de la peau, pendant une application avec massage, ou après l'application, lorsque l'eau s'évapore.

On a maintenant découvert que, de façon surprenante, il est possible d'obtenir des compositions conservant les qualités des gels, sans en avoir les inconvénients, grâce à l'introduction de microsphères creuses expansées dans un gel hydrophile sans huile. Malgré l'absence d'huile, les gels modifiés ainsi préparés présentent une onctuosité durable lors de l'application, qui est particulièrement facile et agréable. Même après séchage, la peau n'a aucun toucher collant et l'utilisateur ne ressent aucune sensation de tension de la peau.

Jusqu'à présent, les microsphères creuses expansées avaient été utilisées dans des compositions sous forme de poudres, ou sous forme d'émulsions, ou encore pour obtenir des compositions ayant l'aspect d'une mousse ; voir par exemple les brevets JP-60 184004, FR-2.472.382, FR-2.658.720, FR-2.669.222 ou DE-2.521.003. En pratique, les compositions cosmétiques connues utilisant des microsphères creuses expansées contenaient toujours des matières grasses. Il n'était pas évident que l'incorpora-

tion de telles microsphères dans des gels aqueux, sans huile, permettrait d'obtenir une onctuosité lors de l'étalement qui n'était obtenue jusqu'à présent qu'avec les compositions contenant des matières grasses.

Ainsi, les compositions de l'invention apportent beaucoup de confort et de douceur à l'application. En outre, après application, la peau conserve un aspect mat. Par ailleurs, les compositions de l'invention ont une viscosité qui reste sensiblement constante lorsque la température est élevée (contrairement à ce qu'on observe couramment avec les crèmes) de sorte que leur utilisation reste agréable même dans les pays chauds ou pendant les saisons chaudes.

L'invention a donc pour objet une composition cosmétique ou dermatopharmaceutique, ou un support de composition cosmétique ou dermatopharmaceutique, sous forme de gel modifié, caractérisé(e) par le fait que ladite composition ou ledit support comprend des microsphères creuses dispersées dans un gel aqueux, que lesdites microsphères creuses sont des microsphères expansées, en matériau thermoplastique ayant une masse spécifique de 15 à 200 kg/m<sup>3</sup>, que ladite composition ou ledit support contient de 0,1 à 10% en poids desdites microsphères par rapport au poids total de la composition ou du support, et que ladite composition ou ledit support est exempt(e) de matières grasses.

Les microsphères expansées en matériau thermoplastique sont connues et peuvent être obtenues par exemple selon les procédés décrits dans les brevets et demandes de brevet EP-56219, EP-348372, EP-486080, EP-320473, EP-112807 et US-3.615.972.

Ces microsphères peuvent être réalisées en tous matériaux thermoplastiques non toxiques et non irritants. On peut utiliser par exemple des polymères ou copolymères d'acrylonitrile ou de chlorure de vinylidène. On peut utiliser par exemple un copolymère contenant, en poids, de 0 à 60% de motifs dérivés de chlorure de vinylidène, de 20 à 90% de motifs dérivés d'acrylonitrile et de 0 à 50% de motifs dérivés d'un monomère acrylique ou styrénique, la somme des pourcentages (en poids) étant égale à 100. Le monomère acrylique est par exemple un acrylate ou méthacrylate de méthyle ou d'éthyle. Le monomère styrénique est par exemple l'alpha-méthyl-styrène ou le styrène. Ces microsphères peuvent se présenter à l'état sec ou hydraté.

La cavité interne des microsphères creuses expansées contient un gaz, qui peut être un hydrocarbure tel que l'isobutane, l'isopentane, ou encore de l'air. Parmi les microsphères creuses utilisables, on citera en particulier celles commercialisées sous la marque Expancel par la société Kémanord Plast, en particulier de qualité DE (état sec) ou WE (état hydraté).

Dans les compositions ou supports de composi-

tions de l'invention, le pourcentage pondéral des microsphères creuses expansées est de préférence compris entre 0,5 et 5%. La texture des gels est particulièrement onctueuse pour des pourcentages de 0,5 à 2%, généralement de 1 à 2% environ. La texture est plus pâteuse pour des proportions de 2 à 5% qui conviennent plus particulièrement pour certains produits de nettoyage de la peau ou pour des produits destinés à être appliqués en couche épaisse (masques).

Les microsphères creuses ont généralement des dimensions moyennes de particules pouvant varier de 5 à 250 $\mu\text{m}$ , et en particulier de 10 à 150 $\mu\text{m}$ .

Pour réaliser le gel qui est à la base de la composition ou du support de l'invention, on utilise au moins un agent gélifiant dans un véhicule liquide aqueux. Bien entendu, l'agent gélifiant est présent en quantité suffisante pour conférer à la composition la viscosité souhaitée, qui est évidemment fonction de l'utilisation envisagée. Cette viscosité peut aller par exemple de 3 à 200 poises (soit 0,3 à 20 Pa.s).

Par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir des produits onctueux, on ajuste la viscosité à une valeur comprise entre 10 et 50 poises (soit entre 1 et 5 Pa.s). Lorsqu'on souhaite réaliser des produits plus constants, utilisables notamment comme masques, on ajuste la viscosité par exemple entre 20 et 200 poises et en particulier entre 20 et 100 poises. Pour des compositions utilisées comme produits de gommage pour la peau (scrubs), la viscosité est comprise entre notamment 10 et 100 poises environ (soit entre 1 et 10 Pa.s).

Les agents gélifiants sont choisis notamment parmi les polymères hydrosolubles ou donnant, dans l'eau, des solutions colloïdales.

Ce sont notamment les polymères ou copolymères d'acides organiques carboxyliques insaturés ou d'esters insaturés, les dérivés polysaccharidiques, les gommes, les silicates colloïdaux, les polyéthylène-glycols (PEG) et leurs dérivés, les polyvinylpyrrolidones et leurs dérivés, les polyacrylamides et leurs dérivés, les polyacrylonitriles et les gels de silice hydrophiles.

Les agents gélifiants sont par exemple les polymères ou copolymères acryliques et/ou méthacryliques, les polymères carboxyvinyliques, les acrylates ou méthacrylates de polyglycéryle, les dérivés de polyacrylamides tels que le Sepigel 305 (Seppic), le PAS 5161 ou le Bozepol C (Hoechst), les polyacrylonitriles comme l'Hypan SS 201 (Kingston/Lipo Chemical Inc.), les dérivés de cellulose ou d'amidon, les dérivés de chitine, les alginates, l'acide hyaluronique et ses sels, les chondroïtine sulfates, les gommes de xanthane, de gellane, de Rhamsan, de karoya, ou de guar, la farine de caroube, et les silicates d'aluminium et de magnésium colloïdaux de type montmorillonite.

On peut citer notamment comme agents gélifiants particuliers : les polymères carboxyvinyliques

vendus sous la dénomination Carbopol (Goodrich), les copolymères acide acrylique/acrylate d'éthyle, les copolymères acide acrylique/méthacrylate de stéaryle, le polyglycérylméthacrylate vendu sous la dénomination Lubrajet (Guardian), le polyglycérylacrylate vendu sous la dénomination Hispagel (Hispano Chimica), la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la cellulose microcristalline, l'hydroxypropylguar, les hectorites ou bentonites colloïdales vendues sous la dénomination Veegum, etc...

Les compositions de l'invention peuvent aussi contenir les divers ingrédients utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermopharmaceutiques, notamment des pigments, des colorants, des agents conservateurs, des agents hydratants, des parfums, des agents de texture tels que des agents pulvérulents autres que des microsphères creuses, des agents absorbant l'ultraviolet, etc...

Les pigments peuvent être des pigments minéraux, des pigments organiques ou des pigments nacrés. Parmi les pigments minéraux, on peut citer par exemple le dioxyde de titane, les oxydes de fer noir, jaune, rouge ou brun, le violet de manganèse, le violet d'outre-mer, le bleu d'outre-mer, l'oxyde de chrome, etc...

Parmi les pigments organiques on peut citer en particulier les pigments D & C Red n°3, n°6, n°7, n°9, n°13, n°19, n°21, n°27, n°30 ou n°36, ou encore le noir de carbone.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs, tel que le mica recouvert d'oxyde de titane ou d'oxychlorure de bismuth. On peut également utiliser des pigments nacrés colorés, tel que le mica titane coloré avec des oxydes de fer ou avec de l'oxyde de chrome, le mica titane coloré avec un pigment organique du type précité, ou encore des pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Comme colorants, on peut utiliser des colorants hydrosolubles tels que le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle, etc...

Parmi les ingrédients solubles dans l'eau utilisables, on peut citer en particulier les polyols tel que le propylène-glycol, le butylène-1,3 glycol, la glycérine, la polyglycérine, le sorbitol, le glucose, le saccharose, le gluconate de magnésium, les oligo-éléments, les acides silicones solubles dans l'eau, etc...

Certaines compositions de l'invention (notamment des produits de maquillage ou de nettoyage) peuvent également contenir des charges pulvérulentes, en particulier des argiles du type montmorillonite, l'hectorite ou la bentonite pour les produits de nettoyage ou d'autres charges telles que les silices ou les poudres de silicone (Tospearl) ou des polyamides

(nylon) ou la poudre de polyméthacrylate de méthyle (Micropearl) pour obtenir des effets optiques.

On peut encore citer diverses charges de couleur blanche utilisées habituellement en cosmétologie, comme par exemple le talc, le kaolin, les poudres de teflon, de polyéthylène, de poly-bêta-alanine réticulée, etc...

Pour préparer les compositions de l'invention, on dissout les ingrédients solubles, ou on disperse les agents actifs insolubles, dans le milieu liquide aqueux, puis on ajoute le ou les agents gélifiants. On introduit ensuite les microsphères creuses expansées. Les charges peuvent être ajoutées avant ou après l'introduction du gélifiant. Le procédé ne nécessite ni une agitation violente ni un apport de chaleur si tous les composés sont solubles à température ambiante. On pourra ainsi utiliser sans problèmes des gels sensibles au cisaillement et des ingrédients sensibles à la température.

Parmi les compositions (ou supports) de l'invention, celles ayant de bonnes qualités d'onctuosité sont notamment celles qui contiennent de 0,1 à 2%, et en particulier de 0,5 à 1% en poids de microsphères creuses expansées par rapport au poids total de la composition, lesdites microsphères ayant des dimensions de 5-50µm et en particulier de 10-30µm. De telles compositions constituent notamment, sous la forme de gels onctueux, des produits de soins pour le visage (y compris des masques) ou pour le corps, des gels solaires, des produits après-rasage, des produits de maquillage du type fond-de-teint, blush ou fard à paupières, ou des produits de démaquillage.

Les compositions constituant un produit de nettoyage de la peau sous forme de masque pour le visage contiennent par exemple de 2 à 5% en poids de microsphères creuses ayant des dimensions de 10 à 50µm.

Les compositions de gommage pour la peau (scrubs) contiennent par exemple de 0,5 à 5% en poids de microsphères creuses expansées, lesdites microsphères ayant des dimensions moyennes de 80 à 250µm et en particulier de 100 à 250µm.

Les compositions dermatopharmaceutiques selon l'invention sont des compositions pharmaceutiques appliquées par voie locale sur la peau ou les muqueuses.

Ces compositions peuvent contenir au moins un agent actif destiné notamment au traitement ou à la prévention des affections cutanées, y compris l'acné, les mycoses, les dermites séborrhéiques, l'eczéma, la rosacée, les héliodermatoses et le vieillissement cutané, ou encore les affections du cuir chevelu.

Parmi les agents actifs, on peut citer à titre d'exemple :

- les agents modulant la différenciation et/ou la prolifération et/ou la pigmentation cutanée tels que les composés dont l'action est médiée par les récepteurs nucléaires de la super-famille

des stéroïdes/hormones thyroïdiennes, en particulier l'acide rétinoïque, ses isomères et ses dérivés par exemple le rétinol ou ses esters ainsi que des composés de synthèse analogues, par exemple l'acide 6-[3-(1-adamantyl)-4-méthoxyphényl]-2-naphtoïque ; la vitamine D ou ses dérivés tels que la 1,25-dihydroxy vitamine D<sub>3</sub> ou le calcipotriol ; les estrogènes tels que l'estradiol ;

- les agents antibiotiques tels que le phosphate de Clindamycine, l'érythromycine ou les antibiotiques de la classe des tétracyclines, par exemple la minocycline ;

- les antibactériens, en particulier le peroxyde de benzoyle ;

- les antimicrobiens, en particulier le métronidazole ;

- les antifongiques, en particulier les composés appartenant à la famille des imidazoles, tels que l'econazole ou l'omoconazole ou leurs sels, les composés polyènes, tels que l'amphotéricine B ou les composés de la famille des allylamines, tels que la terbinafine ;

- les agents anti-inflammatoires stéroïdiens, tels que l'hydrocortisone, le valérate de bétaméthasone ou le propionate de clobétasol, ou les agents anti-inflammatoires non-stéroïdiens tels que l'ibuprofène ou le diclofénac et leurs sels ;

- les agents antiprurigineux, tels que la capsacine ou les sels de lithium ;

- les agents analgésiques ;

- les agents antiviraux, tels que l'acyclovir ;

- les bloqueurs de canaux ioniques, tels que le minoxidil et ses dérivés ;

- des agents kératolytiques tels que les acides alpha-hydroxy- ou bêta-céto-carboxyliques, leurs sels, amides ou esters et plus particulièrement les acides alpha-hydroxylés, tels l'acide glycolique ou l'acide citrique ;

- les anti-radicaux libres, tels que l'alpha-tocophérol ou ses esters, les superoxyde dismutases ou certains chélatants des métaux.

La concentration utilisée dans les compositions dermatopharmaceutiques dépend de la nature de l'agent actif ; elle est généralement comprise entre 0,001 % et 30 % en poids de la composition.

L'invention a également pour objet l'utilisation de microsphères creuses telles que définies précédemment comme additifs destinés à améliorer la facilité et la douceur d'application d'un gel cosmétique ou dermatopharmaceutique aqueux exempt de matières grasses.

L'invention a également pour objet un procédé de traitement cosmétique caractérisé par le fait que l'on applique sur la peau une composition cosmétique telle que définie précédemment

Les compositions dermatopharmaceutiques de

l'invention peuvent être utilisées notamment dans un procédé de traitement thérapeutique comprenant le traitement ou la prévention des affections cutanées y compris les héliodermatoses et le vieillissement cutané, ou encore les affections du cuir chevelu.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Dans ces exemples, les pourcentages sont en poids.

#### EXEMPLE 1 : GEL POUR LA PEAU

- Expancel EL 23 (KEMANORD) 1%
- Carbopol 954 Goodrich (Carbomer) 1,5%
- Polyvinylpyrrolidone 1%
- Polyéthylèneglycol 8,4%
- Triéthanolamine 2,5%
- Conservateur 0,5%
- Eau qsp 100%

Ce gel est préparé de la façon suivante : à l'eau contenant le conservateur on ajoute progressivement sous agitation le Carbopol, la polyvinylpyrrolidone et le polyéthylèneglycol; on neutralise par la triéthanolamine; puis on introduit l'Expancel à température ambiante.

#### Résultat :

On obtient un gel de soin très doux, onctueux, non gras et non collant.

#### Caractéristiques d'Expancel EL 23 :

- Granulométrie moyenne : 18 µm
- Densité : 69,4 kg/m<sup>3</sup>
- Gaz interne : isobutane

#### EXEMPLE 2 : BLUSH

De façon analogue, on a préparé un gel de composition suivante :

- Expancel EL 23 (KEMANORD) 1%
- Carbopol 954 Goodrich (Carbomer) 1,50%
- Polyvinylpyrrolidone 1%
- Polyéthylèneglycol 8,40%
- Triéthanolamine 2,50%
- Conservateur 0,50%
- Colorant rouge soluble dans l'eau (sel disodique de ponceau) 0,18%
- Colorant noir soluble dans l'eau (sel disodique du vert d'alizarine) 0,22%
- Eau qsp 100%

#### Résultats :

On obtient un blush sous la forme d'un gel onctueux, de couleur rouge rosé, facile à appliquer, doux.

Le maquillage obtenu est très naturel et transparent.

#### EXEMPLE 3 : FOND DE TEINT

- Expancel EL 23 (KEMANORD) 1%
- Carbopol 954 Goodrich (Carbomer) 1,488%
- Polyvinylpyrrolidone 0,99%
- Polyéthylèneglycol 8,40%
- Triéthanolamine 2,475%
- Glycérine 2%
- Conservateur 0,30%
- Colorant jaune soluble dans l'eau (jaune de quinoléine) 0,07%
- Colorant rouge soluble dans l'eau (sel disodique de ponceau) 0,09%
- Colorant noir soluble dans l'eau (sel disodique du vert d'alizarine) 0,04%
- Eau qsp 100%

#### Résultat :

On obtient un fond de teint sous forme de gel de couleur caramel, s'étalant très facilement; absolument non gras mais restant cependant onctueux et doux. Le maquillage est très naturel et de bonne tenue.

#### EXEMPLE 4: SCRUB (Produit de nettoyage)

- Expancel EL 16 (KEMANORD) 1%
- Carbopol 954 Goodrich (Carbomer) 2%
- Triéthanolamine 2,50%
- Conservateur 0,50%
- Glycérine 3%
- Eau qsp 100%

#### Résultat :

On obtient un produit de gommage doux pour la peau. On l'applique en massage sur la peau, puis on élimine le restant de la formulation par rinçage à l'eau. Il reste une peau très douce.

#### Caractéristiques d'Expancel EL 16 :

- Granulométrie moyenne : 90 µm
- Densité : 28,8 kg/m<sup>3</sup>
- Gaz interne : isopentane

#### EXEMPLE 5 : GEL DE NETTOYAGE POUR LA PEAU

- Expancel EL 3 (KEMANORD) 1,5%
- Carbopol 954 GOODRICH (Carbomer) 0,95%
- Triéthanolamine 1%
- Butylèneglycol 5%

- Carrageenan	0,50%	
- Dodécanediol polyglycérolé*	2,50%	
- Conservateur	3%	
- Eau	qsp	100%

Résultat :

On obtient un gel de nettoyage très doux contenant des microbilles de grosse taille, visibles à l'oeil nu, ayant une action de massage et de nettoyage pendant l'application. On rince à l'eau comme pour un savon.

Caractéristiques d'Expancel EL 3 :

- Granulométrie moyenne	: 87 µm
- Densité	: 21 kg/m <sup>3</sup>
- Gaz interne	: isopentane

EXEMPLE 6 : MASQUE (produit de nettoyage pour le visage)

- Expancel EL 4 (KEMANORD)	5%
- Polyvinylpyrrolidone	2,50%
- Polyglycérine 500 (SOLVAY)	5%
- Conservateur	3%
- Eau	qsp 100%

Résultat :

On obtient un produit épais d'aspect crémeux, que l'on étale sur la peau en couche épaisse et qu'on laisse sécher pendant 10 minutes. Le produit adsorbe les corps gras à la surface de la peau sans sensation de tiraillement. Il s'élimine très facilement à l'eau en laissant la peau très douce.

Caractéristiques d'EXPANCEL EL 4 :

- Granulométrie moyenne	: 17 µm
- Densité	: 115 kg/m <sup>3</sup>
- Gaz interne	: isobutane

EXEMPLE 7 : GEL SOLAIRE AQUEUX

- Hydroxypropyl ether de cellulose* (PM : 300.000)	3%
- Acide B-B' camphosulfonique (1-4 divinylbenzene) en solution aqueuse à 33%	6,06%
- Triéthanolamine à 99%	1,2 %
- Microsphères expansées (Expancel EL 23)	
0,5 %	
- Eau déminéralisée stérilisée	qsp

100%  
Ce gel est frais et doux à l'application et protège du rayonnement solaire.

EXEMPLE 8 : GEL APRES RASAGE

- Copolymère acide acrylique/méthacrylate de stéaryle	0,05%
- Polyéthylèneglycol 800	2,50%
- Glycérine	1,50%
- Ethanol	38%
- Allantoïne	0,05%
- Menthol	0,02%
- Triéthanolamine	0,75%
- Conservateur	0,01%
- Expancel EL 23 (KEMANORD)	0,75%
- Eau	qsp 100%

Ce gel est frais, doux et apaisant.

EXEMPLE 9 :

De façon analogue, on a préparé un scrub mousant dermopharmaceutique pour peaux acnéiques, de composition suivante (% en poids) :

- Peroxyde de benzoyle	5,00
- Carbopol 940 (Goodrich)	1,00
- Glycérol	5,00
- Expancel EL 3	2,00
- Butylèneglycol	5,00
- Dodécanediol polyglycérolé	2,50
- Hydroxyde de sodium	qsp
- Eau purifiée	100,00

Résultat :

On obtient un gel nettoyant adapté au traitement des peaux acnéiques. Ce gel est utilisé en application quotidienne avec un léger massage, suivie d'un rinçage à l'eau.

EXEMPLE 10 :

De façon analogue, on a préparé un gel dermopharmaceutique antiacnéique, de composition suivante (% en poids) :

- Acide 6-[3-(1-adamantyl)-4-méthoxyphényle] 2-naphtoïque	0,10
- Carbopol 940 (Goodrich)	1,10
- Propylèneglycol	4,00
- Expancel EL 23	1,00
- Parahydroxybenzoate de méthyle	0,10
- Phénoxyéthanol	0,25
- Hydroxyde de sodium	qsp

pH 5

\*Dodécanediol polyglycérolé : produit obtenu par greffage de 3 moles de glycérol sur le dodécanediol ; voir FR.2.091.516.

\*\*dénomination commerciale KLUCEL G (Hercules).

- Eau qsp 100,00

Résultat :

On obtient un gel non gras et non collant, actif en application quotidienne dans le traitement de l'acné et dans le traitement ou la prévention des signes du vieillissement cutané.

EXEMPLE 11 :

De façon analogue, on a préparé un gel dermatopharmaceutique antifongique de composition suivante (% en poids) :

- Omoconazole nitrate	1,00
- Carbopol 954 (Goodrich)	1,50
- Propylène glycol	8,40
- Expance EL 23	0,50
- Polyvinylpyrrolidone	1,00
- Parahydroxybenzoate de méthyle	0,20
- Hydroxyde de sodium	qsp
- Eau	100,00

Résultat :

On obtient un gel actif en application quotidienne dans le traitement du Pityriasis Versicolor et de la dermite séborrhéique.

EXEMPLE 12 :

De façon analogue, on a préparé un gel dermatopharmaceutique pour le traitement de la rosacée de composition suivante (% en poids) :

- Métronidazole	0,75
- Carbopol 940 (Goodrich)	0,60
- Polyéthylène glycol	3,00
- Expance EL 23	1,50
- Parahydroxybenzoate de méthyle	0,10
- Hydroxyde de sodium	qsp
- Eau	100,00

Résultat :

On obtient un gel non gras, non collant et légèrement couvrant, actif en application quotidienne sur le visage dans le traitement de la rosacée.

EXEMPLE 13 :

De façon analogue, on a préparé un gel dermatopharmaceutique antiinflammatoire de composition

suivante (% en poids) :

- Propionate de clobétasol	0,05
- Carbopol 940 (Goodrich)	0,60
- Propylène glycol	20,00
- Expance EL 23	0,50
- Parahydroxybenzoate de méthyle	0,20
- Hydroxyde de sodium	qsp
- Eau	100,00

Résultat :

On obtient un gel actif en application quotidienne dans le traitement des affections inflammatoires telles que l'eczéma atopique.

Les exemples comparatifs suivants montrent que les résultats intéressants procurés par l'addition aux gels aqueux de microsphères creuses expansées ne sont pas obtenus avec d'autres microsphères.

EXEMPLE COMPARATIF N°1

Gel contenant des microbilles de résine de silicium  
Ce gel a la composition suivante (% en poids) :

- Sphères de silicium : TOSPEARL 108* (TOS-HIBA)	5%
- Carbopol 954 GOODRICH (Carbomer)	1,5%
- Polyvinylpyrrolidone	1%
- Polyéthylène glycol	8,40%
- Triéthanolamine	2,50%
- Conservateur	0,30%
- Eau	81,30%

Résultat :

À l'application, on constate une diminution rapide de la facilité d'étalement et un effet poisseux et sec. Le produit finit par pelucher lorsqu'on continue le massage.

Remarque :

Si l'on prépare une formule analogue avec 10% de Tospearl 108, on obtient un résultat identique.

EXEMPLE COMPARATIF N°2

Gel contenant des sphères microporeuses de polyméthacrylate de méthyle

- Sphères de Micropearl M* (MATSUMOTO)	
5%	
- Carbopol 954 (GOODRICH)	1,5%

\*TOSPEARL 108 (marque commerciale) : cette charge, de très fine granulométrie est réputée pour son apport de douceur, dans les milieux aqueux cosmétiques.  
\*Micropearl M : poudre sphérique ultra-fine microporeuse à cavités ouvertes, développée spécialement pour les applications cosmétiques, au toucher très doux pour la peau ; taille = 10 µm

- Polyvinylpyrrolidone	1%
- Polyéthylèneglycol	8,40%
- Triéthanolamine	2,50%
- Conservateur	0,30%
- Eau	81,30%

5

Résultats :

- Gel de bel aspect,
- Poisseux à l'application,
- Effet très sec,
- Pelucheux.

10

Remarque :

On obtient un résultat identique avec 10% de Micropearl M.

15

EXEMPLE COMPARATIF N°3

20

Gel aux microbilles de silice avec une cavité SB 700- Silica Beads

- SB 700*	5%
- Carbopol 954 GOODRICH (Carbomer)	
- 1,5%	
- Polyvinylpyrrolidone	1%
- Polyéthylèneglycol	8,40%
- Triéthanolamine	2,50%
- Conservateur	0,30%
- Eau	81,30%

25

Résultats :

Pendant et après l'application, le toucher de la peau n'est pas agréable.

Ces exemples comparatifs démontrent que l'on ne peut pas obtenir, même avec d'autres microsphères creuses, les effets cosmétiques conférés aux gels aqueux par les microsphères creuses expansées en matériau thermoplastique, qui ont la particularité d'apporter beaucoup de douceur d'application et de confort.

30

Revendications

35

1. Composition cosmétique ou dermopharmaceutique, ou support de composition cosmétique ou dermopharmaceutique, sous forme de gel modifié, caractérisé(e) par le fait que ladite composition ou ledit support comprend des microsphères creuses dispersées dans un gel aqueux, que lesdites microsphères creuses sont des microsphères expansées, en matériau thermoplastique ayant une masse spécifique de 15 à 200 kg/m<sup>3</sup>,

40

45

50

55

que ladite composition ou ledit support contient de 0,1 à 10% en poids desdites microsphères par rapport au poids total de la composition ou du support, et que ladite composition ou ledit support est exempt(e) de matières grasses.

2. Composition ou support selon la revendication 1, caractérisé(e) par le fait que lesdites microsphères creuses ont des dimensions moyennes de particules pouvant varier de 5 à 250 µm, et en particulier de 10 à 150 µm.
3. Composition ou support selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé(e) par le fait que ledit gel comprend au moins un agent gélifiant dans un véhicule liquide aqueux, ledit agent gélifiant étant choisi parmi les polymères hydrosolubles ou donnant, dans l'eau, des solutions colloïdales.
4. Composition ou support selon la revendication précédente, caractérisé(e) par le fait que ledit agent gélifiant est choisi parmi les polymères ou copolymères d'acides organiques carboxyliques insaturés ou d'esters insaturés, les dérivés polysaccharidiques, les gommes, les silicates colloïdaux, les polyéthylèneglycols (PEG) et leurs dérivés, les polyvinylpyrrolidones et leurs dérivés, et les gels de silice hydrophiles.
5. Composition ou support selon la revendication 3 ou 4, caractérisé(e) par le fait que ledit agent gélifiant est choisi parmi les polymères ou copolymères acryliques et/ou méthacryliques, les polymères carboxyvinyliques, les acrylates ou méthacrylates de polyglycéryle, les dérivés de cellulose ou d'amidon, les dérivés de chitine, les alginates, l'acide hyaluronique et ses sels, les chondroïtine sulfates, les gommes de xanthane, de gellane, de Rhamsan, de karoya, ou de guar, la farine de caroube, les silicates d'aluminium et de magnésium colloïdaux de type montmorillonite, les polyacrylamides et leurs dérivés, les polyacrylonitriles.
6. Composition ou support selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé(e) par le fait que ledit agent gélifiant est présent en quantité suffisante pour conférer à ladite composition la viscosité souhaitée pour ladite composition ou ledit support.
7. Composition ou support selon la revendication précédente, caractérisé(e) par le fait que ladite viscosité peut aller de 3 à 200 poises (soit 0,3 à

\*SB 700 : poudre d'origine minérale microporeuse, hydrophile, de taille de 1 à 17 µm (MAPRECO)

20 Pa.s).

8. Composition ou support selon l'une quelconque des revendications précédentes, sous forme de gel onctueux, caractérisé(e) par le fait qu'elle contient lesdites microsphères creuses à raison de 0,1 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition, et que lesdites microsphères ont des dimensions de 5-50 $\mu$ m et en particulier de 10-30 $\mu$ m. 5
9. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé(e) par le fait qu'elle contient de 2 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition, desdites microsphères, lesdites microsphères ayant des dimensions de 10 à 50  $\mu$ m, ladite composition constituant un produit de nettoyage de la peau sous forme de masque pour le visage. 10 15
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,5 à 5% en poids desdites microsphères, et que lesdites microsphères ont des dimensions moyennes de 80 à 250  $\mu$ m, et en particulier de 100 à 250  $\mu$ m, et que ladite composition constitue un produit de gommage pour la peau. 20 25
11. Utilisation de microsphères creuses telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1, 2, 8, 9 et 10, comme additifs destinés à améliorer la facilité et la douceur d'application d'un gel cosmétique ou dermatopharmaceutique aqueux exempt de matières grasses. 30 35
12. Procédé de traitement cosmétique, caractérisé par le fait que l'on applique sur la peau une composition cosmétique telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 10. 40

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 94 40 0184

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS									
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication(s) concernée(s)	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (selon CLS)						
A	EP-A-0 486 394 (L'OREAL) * le document en entier *	1-12	A61K7/00 A61K9/06						
D	& FR-A-2 669 222 (L'OREAL) ---								
A	GB-A-2 238 242 (MAYBE HOLDING CO) * le document en entier *	1-12							
A	DE-A-15 69 467 (NATIONAL HOME PRODUCTS INC) * le document en entier *	1-12							
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (selon CLS)									
A61K									
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Lieu de la recherche:</td> <td style="width: 33%;">Date d'entame de la recherche</td> <td style="width: 34%;">Demandeur:</td> </tr> <tr> <td>LA HAYE</td> <td>15 Juin 1994</td> <td>Fischer, J.P.</td> </tr> </table>				Lieu de la recherche:	Date d'entame de la recherche	Demandeur:	LA HAYE	15 Juin 1994	Fischer, J.P.
Lieu de la recherche:	Date d'entame de la recherche	Demandeur:							
LA HAYE	15 Juin 1994	Fischer, J.P.							
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antécédent technologique O : divulgué dans cette P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant							